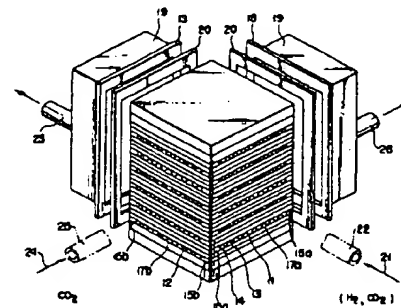


(54) MOLTEN CARBONATE TYPE FUEL CELL

(11) 6-44990 (A) (43) 18.2.1994 (19) JP
 (21) Appl. No. 5-40225 (22) 1.3.1993 (33) JP (31) 92p.48319 (32) 5.3.1992
 (71) TOSHIBA CORP (72) KAZUAKI NAKAGAWA(4)
 (51) Int. Cl.⁵ H01M8/02

PURPOSE: To reduce an outflow of an electrolyte in an electrolyte plate while suppressing an increase in internal resistance resulting from the outflow of the electrolyte and generation of gas crossover for attaining a longer life by making a porous substance contain a lithium complex oxide having the prescribed density.

CONSTITUTION: A cell contains an anode (fuel electrode) 11, a cathode (air electrode) 12 and an electrolyte plate 13 arranged between the electrodes 11, 12. A unit cell consists of the anode 11, cathode 12 and electrolyte plate 13, and a plurality of unit cells are layered by interposing separators 14 between them. The electrolyte plate 13 contains a holding material for preventing outflow of an electrolyte liquefied at the time of high temperature operation and a reinforcing material to prevent generation of cracks at the time of temperature rise while a part or the whole thereof has the constitution wherein a porous substance consisting of an Li complex oxide having density 4.00g/cm³ or more is impregnated with mixed alkaline carbonate which is an electrolyte, in a molten state. Lithium tantalate can be used as a lithium complex oxide.

21: fuel gas, 24: oxidant gas (air, CO₂)**(54) MANUFACTURE OF INTERCONNECTOR FOR SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL**

(11) 6-44991 (A) (43) 18.2.1994 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-199754 (22) 27.7.1992
 (71) NGK INSULATORS LTD (72) TAKAO SOMA(3)
 (51) Int. Cl.⁵ H01M8/02, H01M8/12

PURPOSE: To attain mass production of a large area interconnector with airtightness, no generation of fuel leakage, and that can be made into a thin film in the manufacture of interconnector for a solid electrolyte type fuel cell.

CONSTITUTION: A material for an interconnector is thermally sprayed on the surface of electrode for a solid electrolyte type fuel cell so as to form a spray deposit for being subjected to heat treatment in order to form the interconnector. This heat treatment is desirably performed at a temperature of 1250°C or more. A perovskite complex oxide expressed in the form of ABO₃ is desirable as the material of interconnector.

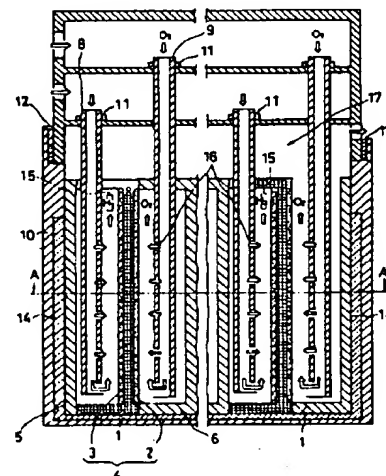
*identical
to Soma*

(54) SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL

(11) 6-44993 (A) (43) 18.2.1994 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-199372 (22) 27.7.1992
 (71) NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>
 (72) YOSHIAKI HASUDA(2)
 (51) Int. Cl.⁵ H01M8/04, H01M8/06, H01M8/12

PURPOSE: To recycle fuel gas so as to eliminate waste of fuel and to provide high power in a solid electrolyte type fuel cell.

CONSTITUTION: A fuel gas supply tube insertion port 18 is made to have an almost equal size to a fuel gas supply tube 8 while a fuel gas recycling discharge port 15 for recycling unreactive fuel gas is provided on the upper part of a unit cell 4. Thereby, even if a fuel gas flow is increased for obtaining high output, a greater part of unreactive fuel gas is recycled so as to heighten a fuel utilization coefficient as a whole. A steam quantity required for reforming reaction of the fuel in recycle gas is passed through a condenser 22-1 and an evaporator 24 for being adjusted. Further, carbon dioxide generated by the reforming reaction of the fuel is removed by a carbon dioxide removing device 21 in order to prevent hydrogen partial pressure of the recycle gas from lowering while preventing the lowering of power generating performance.



1: interconnector (stack right end part), 2: oxygen electrode, 3: fuel electrode, 5: interconnector (stack left end part), 6: interconnector (stack middle part), 10: outer container, 17: combustion chamber section

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-44991

(43)公開日 平成6年(1994)2月18日

(51)Int.Cl. ⁸	機別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02 8/12	Z	9062-4K 9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数2(全7頁)

(21)出願番号 特願平4-199754

(22)出願日 平成4年(1992)7月27日

(71)出願人 00004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者 相馬 隆雄

愛知県西加茂郡三好町大字福谷字吉良戸36
番地の1

(72)発明者 川崎 真司

愛知県名古屋市長区瑞穂区竹田町2丁目15番地

(72)発明者 伊藤 重則

愛知県春日井市岩成台6丁目2番地の1
37棟210号

(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池用インターコネクターの製造方法

(57)【要約】

【目的】 固体電解質型燃料電池のインターコネクターを製造するに際し、大面積のインターコネクターを量産できるようにすることである。しかも、気密質であって燃料漏れが発生せず、かつ薄膜化の可能なインターコネクターを製造することである。

【構成】 固体電解質型燃料電池の電極の表面にインターコネクター用材料を溶射して溶射膜を形成し、この溶射膜を加熱処理してインターコネクターを形成する。この加熱処理は、1250℃以上の温度で行うことが好ましい。インターコネクターの材質として、ABO₃の形で表記されるペロブスカイト複合酸化物が好ましい。

$$\text{La}(\text{Y})\text{CrO}_3$$

$$\Delta n$$

$$\text{La}(\text{Y})\text{FeO}_3$$

を用いた溶射法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質型燃料電池の電極の表面にインターコネクター用材料を溶射して溶射膜を形成し、この溶射膜を加熱処理してインターコネクターを形成する、固体電解質型燃料電池用インターコネクターの製造方法。

【請求項2】 前記加熱処理を1250℃以上の温度で行う、請求項1記載の固体電解質型燃料電池用インターコネクターの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、固体電解質型燃料電池(SOFC)の単電池を電気的に接続するためのインターコネクターを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 固体電解質型燃料電池(SOFC)は、1000℃の高温で作動するために電極反応が極めて活発であり、高価な白金などの貴金属触媒を全く必要とせず、分極が小さく、出力電圧も比較的高いため、エネルギー変換効率が他の燃料電池にくらべ著しく高い。更に、その構造材料が全て固体であるため、安定且つ長寿命である。こうしたSOFCでは、一般に、隣接するSOFC素子(単電池)の燃料電極と空気電極とを、インターコネクター及び接続端子を介して直列に接続する。従って、特にインターコネクターを薄膜化し、この電気抵抗を低減することが望まれる。

【0003】 インターコネクターを薄膜化する技術としては、化学蒸着法(CVD)や電気化学的蒸着法(EVD)等が考えられるが、これでは成膜用装置が大型化するうえ、処理面積、処理速度が小さすぎる。

【0004】 プラズマ溶射を固体電解質型燃料電池の製造に使用する方法は、成膜速度が早く、薄く且つ比較的緻密に成膜出来ると言う点で優れており、従来から行われている(サンシャイン1981, vol. 2, No. 1)。酸化セリウムまたは酸化ジルコニウムとアルカリ土類金属または希土類元素等の金属酸化物とを固溶した溶射原料を、粒度調整後にプラズマ溶射し、固体電解質膜を形成することが公知である(特開昭61-198569号公報、同61-198570号公報)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、プラズマ溶射膜の気孔率は一般に大きく、SOFC用のインターコネクターとしては気密性が不十分であり、プラズマ溶射の段階でこの膜内にクラックや層状をなした欠陥が発生する。このため、SOFCの動作時に、インターコネクターを水素、一酸化炭素等が透過する燃料漏れが発生し、SOFC単セル当りの起電力が例えば通常の1Vよりも小さくなり、出力が低下し、燃料の電力への変換率が悪くなった。

【0006】 この際、インターコネクターの膜厚を大き

くして燃料漏れに対処することも考えられるが、この場合は、電池抵抗が大きくなり、電池の出力が低下する。このため、インターコネクターを気密化すると同時に、燃料漏れの発生しない限りで薄膜化し、電池の出力を大きくする方法が望まれている。

【0007】 また、インターコネクター用材料としてはランタクロマイトが汎用されている。しかし、ランタクロマイトは焼結によって緻密化しにくいという特性を有しており、相対密度の大きい、実用に耐えるインターコネクターを作ることは難しい。

【0008】 本発明の課題は、気密質であって燃料漏れが発生せず、かつ薄膜化の可能なインターコネクターを製造することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、固体電解質型燃料電池の電極の表面にインターコネクター用材料を溶射して溶射膜を形成し、この溶射膜を加熱処理してインターコネクターを形成する、固体電解質型燃料電池用インターコネクターの製造方法に係るものである。

【0010】 「電極の表面にインターコネクター用材料を溶射する」とは、次の態様を含むものである。

1. 多孔質基体の表面に空気電極膜を形成し、空気電極膜の表面に材料を溶射する。
2. 多孔質基体の表面に燃料電極膜を形成し、燃料電極膜の表面に材料を溶射する。
3. 空気電極用原料からなる空気電極基体の表面に材料を溶射する。
4. 燃料電極用原料からなる燃料電極基体の表面に材料を溶射する。

【0011】

【作用】 本発明においては、溶射膜をまず形成し、溶射膜を加熱処理してインターコネクターを形成する。従って、通常のプラズマ溶射装置と熱処理用の電気炉等があれば実施できるので、例えばEVD、CVDと比較して技術的に実施が容易であり、低コストであり、処理速度が速く、処理面積が大きい。

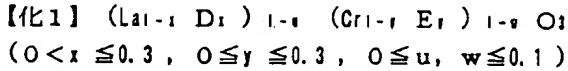
【0012】 そして、本発明の製造方法によれば、上記の溶射膜を加熱処理することにより、溶射膜の開気孔を開気孔化し、プラズマ溶射膜特有の微小クラックや欠陥をなくし、相対密度を向上させて気孔率を小さくし、気密化させることが可能になる。またこの加熱処理により、膜の結晶質が均質な単一相となり、微構造的にも均質化されるのでインターコネクターの電気伝導度を上げることができる。

【0013】 このように緻密で薄膜化が可能な膜でSOFCのインターコネクターを形成することで、インターコネクターにおける燃料漏れを防ぎつつ、インターコネクターの抵抗を下げて電池の抵抗を下げることで、これらの相乗効果によって電池の出力が格段に向上する。

【0014】

【実施例】次に、更に具体的に本発明の方法を説明する。インターコネクタの材質について述べる。インターコネクタの材質としては、ABO₃の形で表記されるペロブスカイト複合酸化物が好ましい。利用できるペロブスカイト複合酸化物を、各類型に分けて説明する。

【0015】(ランタンクロマイト系)下記の式で表記されるものである。

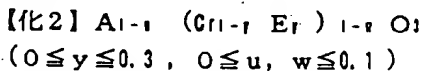


これはAサイトにおいて、元素Dがランタンの結晶学的位置を一部置換しているものである。また、Bサイトにおいて、元素Eがクロムの結晶学的位置を一部置換しているもよい。AサイトやBサイトが一部欠損してもよい。

【0016】元素Dとしては、ランタンを除く稀土類元素及びマグネシウムを除くアルカリ土類元素からなる群より選ばれる一種以上の元素が好ましい。更に、元素Dとしては、イットリウム、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、ジスプロニウム、ホルミウム、エルビウム、イッテルビウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素が好ましい。この中では、更に、イットリウム、セリウム、イッテルビウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素が好ましい。更にカルシウム、ストロンチウム及びバリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素を用いるとインターコネクタの電子伝導性が一層向上する。

【0017】元素Eとしては、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、鉛、ルテニウム、レニウム、ニオブ、モリブデン及びタングステンからなる群から選ばれる一種以上の元素が好ましい。この中では、更に、チタン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛からなる群より選ばれる一種以上の元素が好ましく、これらの元素は、インターコネクタの緻密化を促進する効果がある。

【0018】(非ランタン系、クロム系複合酸化物)下記の式で表記されるものである。



これは、Aサイトにランタンを含まず、Bサイトに主要元素としてクロムを含むものである。Bサイトにおいて、元素Eがクロムの結晶学的位置を一部置換しているもよい。AサイトやBサイトが一部欠損しているもよい。

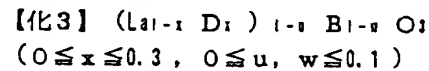
【0019】元素Aとしては、ランタンを除く稀土類元素及びマグネシウムを除くアルカリ土類元素からなる群より選ばれる一種以上の元素が好ましい。更に、元素A

としては、イットリウム、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、ジスプロニウム、ホルミウム、エルビウム、イッテルビウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素が好ましい。この中では、更に、イットリウム、セリウム、イッテルビウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素が好ましい。

【0020】元素Eとしては、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、鉛、ルテニウム、レニウム、ニオブ、モリブデン及びタングステンからなる群より選ばれる一種以上の元素が好ましい。この中では、更に、チタン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛からなる群より選ばれる一種以上の元素が好ましい。これらの元素は、インターコネクタの緻密化を促進する効果がある。

【0021】上記の複合酸化物において、Aサイトのうち70原子%以上、100原子%以下を、イットリウム、ストロンチウム又はカルシウムとすると、一層好ましく、イットリウムとすると更に好ましい。Aサイトのうち70原子%以上、100原子%以下をイットリウムが占める場合には、Aサイトのうち30原子%以下を、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素が置換すると、インターコネクタの導電性が一層向上する。

【0022】(ランタン系、非クロム系複合酸化物)以下の式で表記されるものである。



これは、Bサイトにクロムを含まず、Aサイトに主要元素としてランタンを含むものである。Aサイトにおいて、元素Dがランタンの結晶学的位置を一部置換しているもよい。

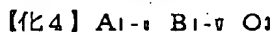
【0023】元素Dとしては、ランタンを除く稀土類元素及びマグネシウムを除くアルカリ土類元素からなる群より選ばれる一種以上の元素が好ましい。更に、元素Dとしては、イットリウム、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、ジスプロニウム、ホルミウム、エルビウム、イッテルビウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素が好ましい。この中では、更に、イットリウム、セリウム、イッテルビウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素が好ましい。更にカルシウム、ストロンチウム及びバリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素を用いると、電子伝導性が一層向上する。

【0024】元素Bとしては、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、鉛、ルテニウム、レニウム、ニオブ

ブ、モリブデン及びタングステンからなる群より選ばれ
る一種以上の元素が好ましい。この中では、更に、チタ
ン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛か
らなる群より選ばれ一種以上の元素が好ましい。

【0025】更には、元素Dとして、カルシウム、スト
ロンチウム及びバリウムからなる群より選ばれ一種以
上の元素を選択すると共に、元素Bとして、鉄、ニッケ
ル、銅、マンガン及びコバルトからなる群より選ばれ
る一種以上の元素を用いるのが好ましい。この場合にお
いて、更に好ましくは、元素Bとして、鉄、マンガン及び
コバルトからなる群から選ばれ一種以上の元素を用い
る。

【0026】(非ランタン系、非クロム系複合酸化物)
下記の式で表記されるものである。

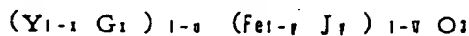
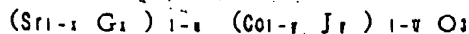


$$(0 \leq u, w \leq 0.1)$$

【0027】元素Aとしては、ランタンを除く希土類元
素及びマグネシウムを除くアルカリ土類元素からなる群
より選ばれ一種以上の元素が好ましい。更に、元素A
としては、イットリウム、セリウム、プラセオジウム、ネ
オジウム、サマリウム、ガドリニウム、ジスプロニウム、
ホルミウム、エルビウム、イッテルビウム、カルシウ
ム、ストロンチウム及びバリウムからなる群から選ば
れ一種以上の元素が好ましい。この中では、更に、イッ
トリウム、セリウム、イッテルビウム、カルシウム、ス
トロンチウム及びバリウムからなる群から選ばれ一種
以上の元素が好ましい。

【0028】元素Bとしては、チタン、バナジウム、マ
ンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシ
ウム、アルミニウム、鉛、ルテニウム、レニウム、ニオ
ブ、モリブデン及びタングステンからなる群より選ば
れ一種以上の元素が好ましい。この中では、更に、チタ
ン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛か
らなる群より選ばれ一種以上の元素が好ましい。

【0029】更に、下式で表記されるものが特に好まし
い。



ここで、 $0 \leq x, y \leq 0.3$ 、 $0 \leq u, w \leq 0.1$ である。
上式において、元素Gとして、カルシウム、ストロンチ
ウム及びバリウムからなる群より選ばれ一種以上の元
素を用いると、インターコネクタの導電性が更に上
がる。元素Jとして、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マン
ガンをドーブすると、インターコネクタの緻密化が促
進される。

【0030】上記の各例のペロブスカイト複合酸化物に
おいて、ランタンクロマイト系のものは、導電性、熱膨
張等の点で良好である。また、ランタンを含有する複合

酸化物においては、ペロブスカイト相に La_2O_3 相が析出
し、吸湿するおそれがある。更に、原料である La_2O_3 粉
末は非常に吸湿し易く、保存中、開封時、秤量時に急速
に吸湿し、見かけの重量が増える。このため、 La_2O_3 粉
末の正確な重量を測定することは困難であり、インター
コネクタ中のLa含有量が目標値から外れ、目的とする
導電性、熱膨張率が得られなくなる。「非ランタン系、
クロム系複合酸化物」と「非ランタン系、非クロム系複
合酸化物」においては、こうした問題がない。また、ク
ロムを含有する複合酸化物においては、極めて有害な六
価クロムが生ずるおそれがある。この点では、クロムを
含有しない複合酸化物が好ましい。

【0031】インターコネクタをペロブスカイト複合
酸化物 ABO_3 で形成する場合、インターコネクタ用材料
として下記の2種類のものを使用できる。

1. 各金属元素の化合物からなる粉末を混合したもの。
2. ペロブスカイト複合酸化物からなる粉末。

【0032】また、これらの原料粉末は、粉碎粉末であ
ってもよいが、造粒済みの流動性の高い粉末である方
が、溶射をし易いので好ましい。更に、各金属元素の
化合物からなる各粉末を混合し、焼成して、ペロブスカ
イト複合酸化物からなる合成品を作製することが好まし
い。この際、各金属元素の化合物としては、酸化物、炭
酸塩、酢酸塩などを例示できる。

【0033】次に、上記の合成物を粉碎して粉末化し、
この粉末に水等の媒体を加えてスラリー化し、乾燥して
造粉粉体とするのが好ましい。また、この際、造粉粉体
の平均粒径は $3 \sim 100 \mu\text{m}$ とするのが好ましい。これが
 $3 \mu\text{m}$ 未満であると粒が細かすぎて溶射し難く、 $100 \mu\text{m}$
を超えると溶射の際に粒体が溶けきらずに電極上に付
き、緻密化し難い。粉末の溶射法はプラズマ溶射であ
る。低圧プラズマ溶射の方が効果は大きい。常圧プラ
ズマ溶射で溶射膜を形成した場合も、この後の熱処理に
よって十分に緻密なインターコネクタを得ることがで
きる。

【0034】溶射膜の加熱処理温度は 1250°C 以上とす
ることが好ましい。これが 1250°C 未満であると、溶射膜が
緻密化しにくいし、カルシウムなどのドーブされた元素
が脱ドーブして均一な結晶相が得られなくなることがあ
る。

【0035】次いで、本発明の適用対象であるSOFCにつ
いて例示する。図1は円筒状SOFCの一例を示す破断斜視
図である。図1においては、円筒状多孔質セラミックス
基体4の外周に空気電極膜3が設けられ、空気電極膜3
の外周に沿って固体電解質膜2、燃料電極膜1が配設さ
れる。また、図1において上方側の領域では空気電極膜
3上にインターコネクタ6が設けられ、この上に接続
端子7が付着している。そして、円筒状SOFCを直列接続
するには、SOFCの空気電極膜3と、隣接するSOFCの燃料
電極膜1とをインターコネクタ6、接続端子7を介し

て接続する。円筒状SOFCを並列接続するには、隣接するSOFC素子の燃料電極膜1間をNiフェルト等で接続する。そして、インターコネクター6の形成時には、本発明に従い、空気電極膜3の表面に溶射膜を形成し、加熱処理する。

【0036】図1において、燃料電極膜1と空気電極膜3との配置を逆にしてもよい。また、多孔質基体4の表面に空気電極膜3を設ける代わりに、図2に示すように、空気電極原料からなる単層の円筒状空気電極基体13を使用してよい。この場合には、円筒状空気電極基体13の表面に直接インターコネクター6を設ける。

【0037】図1、図2においては、円筒状SOFCの一方の開口端のみを示したが、他方の端部（図示せず）の方も開口させてもよく、また他方の端部を封止して袋管状の円筒状SOFCを形成してもよい。また、平板状SOFCにおいても、平板状の単電池同士を接続するために、電極の表面にインコネクターを形成しうる。本発明は、このインターコネクターにも適用できる。

【0038】空気電極は、ドーピングされたか、又はドーピングされていないLaMnO₃、CaMnO₃、LaNiO₃、LaCoO₃、LaCrO₃等で製造でき、ストロンチウムやカルシウムをドーピングしたLaMnO₃が好ましい。燃料電極は、一般にはニッケル-ジルコニアサーメット又はコバルト-ジルコニアサーメットで形成することが好ましい。固体電解質は、イットリア等の希土類金属元素で安定化または部分安定化した酸化セリウム又は酸化ジルコニウムで形成するのが好ましい。

【0039】以下、更に具体的な実施例について述べる。最初に、下記の各合成例の溶射用材料を準備した。

（合成例1）。La₂O₃ 粉末120.0gとSrCO₃ 粉末27.2gとCr₂O₃ 粉末56.0gとMnO₂粉末16.0gとを秤量した。これらの各粉末と玉石800gと水200gとを、容量2リットルのボールミル内に入れ、3時間湿式混合し、スラリーを作製した。このスラリーを110℃で20時間乾燥した後、乾燥物を粒径149μm以下まで解砕し、空气中1200℃で10時間仮焼し、(La_{0.8}Sr_{0.2})(Cr_{0.8}Mn_{0.2})O₃を合成した。

【0040】（合成例2）。La₂O₃ 粉末120.0gとCr₂O₃ 粉末53.2gとCo₃O₄ 粉末3.0gとを秤量した。これらの各粉末と玉石800gと水200gとを、容量2リットルのボールミル内に入れ、3時間湿式混合し、スラリーを作製した。このスラリーを110℃で20時間乾燥した後、乾燥物を粒径149μm以下まで解砕し、空气中1200℃で10時間仮焼し、La(Cr_{0.95}Co_{0.05})O₃を合成した。

【0041】（合成例3）。Y₂O₃粉末120.0gとCaCO₃粉末18.8gとCr₂O₃粉末95.0gを秤量した。これらの各粉末と玉石800gと水200gとを、容量2リットルのボールミル内に入れ、3時間湿式混合し、スラリーを作製した。このスラリーを110℃で20時間乾燥した後、乾燥物を粒径149μm以下まで解砕し、空气中1200℃で10時間仮焼し、(Y_{0.95}Ca_{0.05})CrO₃を合成した。

【0042】（合成例4）。Y₂O₃粉末120.0gとCr₂O₃粉末12.7gとCuO粉末8.4gとを秤量した。これらの各粉末と玉石800gと水200gとを、容量2リットルのボールミル内に入れ、3時間湿式混合し、スラリーを作製した。このスラリーを110℃で20時間乾燥した後、乾燥物を粒径149μm以下まで解砕し、空气中1200℃で10時間仮焼し、Y(Cr_{0.9}Cu_{0.1})O₃を合成した。

【0043】（合成例5）。La₂O₃粉末120.0gとSrO₃粉末46.6gとFe₂O₃粉末84.0gとを秤量した。これらの各粉末と玉石800gと水200gとを、容量2リットルのボールミル内に入れ、3時間湿式混合し、スラリーを作製した。このスラリーを110℃で20時間乾燥した後、乾燥物を粒径149μm以下まで解砕し、空气中1200℃で10時間仮焼し、(La_{0.9}Sr_{0.1})FeO₃を合成した。

【0044】（合成例6）。La₂O₃粉末120.0gとFe₂O₃粉末52.9gとZnO粉末6.0gとを秤量した。これらの各粉末と玉石800gと水200gとを、容量2リットルのボールミル内に入れ、3時間湿式混合し、スラリーを作製した。このスラリーを110℃で20時間乾燥した後、乾燥物を粒径149μm以下まで解砕し、空气中1200℃で10時間仮焼し、La(Fe_{0.9}Zn_{0.1})O₃を合成した。

【0045】（合成例7）。Y₂O₃粉末120.0gとCaCO₃粉末26.6gとFe₂O₃粉末106.0gとを秤量した。これらの各粉末と玉石800gと水200gとを、容量2リットルのボールミル内に入れ、3時間湿式混合し、スラリーを作製した。このスラリーを110℃で20時間乾燥した後、乾燥物を粒径149μm以下まで解砕し、空气中1200℃で10時間仮焼し、(Y_{0.9}Ca_{0.1})FeO₃を合成した。

【0046】（合成例8）。Y₂O₃粉末120.0gとFe₂O₃粉末67.9gとNiO粉末15.9gとを秤量した。これらの各粉末と玉石800gと水200gとを、容量2リットルのボールミル内に入れ、3時間湿式混合し、スラリーを作製した。このスラリーを110℃で20時間乾燥した後、乾燥物を粒径149μm以下まで解砕し、空气中1200℃で10時間仮焼し、Y(Fe_{0.9}Ni_{0.1})O₃を合成した。

【0047】次に、上記の各合成物を、それぞれ別個にジルコニア玉石によってボットミル中で粉砕し、それぞれ平均粒径3.5μmの粉末とし、次いでそれぞれ粉末の総重量を100重量部としたとき50重量部の水を加えて混合し、スラリー状とし、スプレードライヤーにより乾燥して平均粒径40μmの造粒粉体とした。こうして得た8種類の造粒粉体を、それぞれ溶射用材料として使用した。各造粒粉体の組成は、改めて表1に示しておく。

【0048】一方、気孔率20%、縦30mm×横30mm×厚さ1mmのアルミナ製平板状基体を用意し、プラズマ溶射機を用いて、上記した8種の各溶射用材料をそれぞれ厚さ500μmとなるようにプラズマ溶射した。その後、アルミナ製基体の部分を研磨によって削除し、厚さ400μmのプラズマ溶射膜のみを残した。このプラズマ溶射膜を、電気炉を用いて、それぞれ表1に示した加熱処理条

件の下で加熱処理し、こうして得た各インターコネクタ
一膜について、 N_2 透過係数及び電気伝導度を測定した。
結果を表1に示す。

*【0049】

【表1】

*

		溶射用材料	加熱処理条件	N_2 透過係数 ($\times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	電気伝導度 (オーム/cm)
合 成 例 1	比較例1	($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}$)	未処理	6.4	4.6
	実施例1-1	($\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$) O_3	1250°C×5時間	2.9	10.3
	実施例1-2		1400°C×5時間	1.6	26.6
	実施例1-3		1550°C×5時間	0.1	27.5
合 成 例 2	比較例2	$\text{La}(\text{Cr}_{0.5}\text{Co}_{0.5})$	未処理	5.8	2.3
	実施例2-1	O_3	1250°C×5時間	3.1	7.2
	実施例2-2		1400°C×5時間	1.3	10.6
	実施例2-3		1550°C×5時間	0.1	11.2
合 成 例 3	比較例3	($\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$)	未処理	5.9	3.1
	実施例3-1	CrO_3	1250°C×5時間	2.6	8.8
	実施例3-2		1400°C×5時間	1.3	20.1
	実施例3-3		1550°C×5時間	0.1	21.8
合 成 例 4	比較例4	$\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})$	未処理	6.8	2.6
	実施例4-1	O_3	1250°C×5時間	2.3	6.8
	実施例4-2		1400°C×5時間	0.9	14.4
	実施例4-3		1550°C×5時間	0.1	16.4
合 成 例 5	比較例5	($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}$)	未処理	7.5	5.1
	実施例5-1	FeO_3	1250°C×5時間	3.2	11.0
	実施例5-2		1400°C×5時間	1.1	31.0
	実施例5-3		1550°C×5時間	0.1	31.6
合 成 例 6	比較例6	$\text{La}(\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})$	未処理	5.4	2.9
	実施例6-1	O_3	1250°C×5時間	2.9	6.5
	実施例6-2		1400°C×5時間	1.2	20.8
	実施例6-3		1550°C×5時間	0.1	22.1
合 成 例 7	比較例7	($\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$) FeO_3	未処理	6.3	3.4
	実施例7-1		1250°C×5時間	2.7	8.2
	実施例7-2		1400°C×5時間	1.6	27.8
	実施例7-3		1550°C×5時間	0.1	28.3
合 成 例 8	比較例8	$\text{Y}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_3$	未処理	7.1	2.6
	実施例8-1		1250°C×5時間	3.0	7.0
	実施例8-2		1400°C×5時間	1.4	17.2
	実施例8-3		1550°C×5時間	0.1	19.4

【0050】表1に示したように、加熱処理を行うこと
でインターコネクタ一膜の N_2 透過係数を、未処理の場合
より小さくすることができる。これは、膜における貫通
孔が少なくなったことを意味し、ゆえに、気孔率も小さ
く、相対密度は大きくなる。本発明に従えば相対密度95
%以上とすることも可能である。また、 N_2 透過係数は、
加熱処理温度が上昇するのに伴って大きく低下し、 0.1
 $\times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ のレベルにも達する。これは、加熱処
理によって閉気孔が閉気孔となり、更にその閉気孔が縮
小するためと考えられる。更に、電気伝導度も、加熱処
理によって顕著に上昇することが解る。

【0051】(N_2 透過係数)。図3のように、表1に示
す各インターコネクタ一膜22を治具21にセットし、膜22

と治具21との間は接着剤23で封着した。インターコネク
ター膜22の片方の面は、加圧された2気圧の窒素雰囲気
にさらし、他方は常圧の窒素雰囲気にさらす(室温にて
測定)。この時2気圧側から1気圧側へ流れ出る流量を
マスフローコントローラで測定し、以下の式にて N_2 ガス
透過係数 K ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$)を求めた。

【0052】

【表2】

$$K = (t \cdot Q) / (\Delta P \cdot A)$$

t: 試料厚さ (cm)

Q: 測定流量 (cm^3/s) ΔP : 差圧 (g/cm²)A: 開口面積 (cm^2)

11

(電気伝導度)。表1に示した各インターコネクター膜を径14×厚さ0.4mmに加工し、白金電極を使って交流インピーダンス法により測定した(温度は1000℃、空气中で測定した)。

【0053】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、インターコネクター用材料を溶射し、この溶射膜を加熱処理するので、溶射インターコネクター膜の開気孔を開気孔化し、プラズマ溶射膜特有の微小クラックや欠陥をなくし、相対密度を向上させて気孔率を小さくすることができる。またこの加熱処理により膜の結晶質が均質な単一相となり、微構造的にも均質化されるのでインターコネクターの電気伝導度を上げることができる。このようにインターコネクターを気密化できれば、溶射時に膜厚を小さくすることでインターコネクターの薄膜化も可能である。このように気密で薄膜化が可能な膜でSOFCのインターコネクターを形成することで、インターコネクターにおける燃料漏れを防ぎつつ、インターコネクターの電気伝導度を上げて電池の抵抗を下げるできるので、これ

12

らの相乗効果によって電池の出力が格段に向上する。

【0054】また、本発明の方法は、通常のプラズマ溶射装置と熱処理用の電気炉等があれば実施できるので、例えばEVD、CVDと比較して技術的に実施が容易であり、低コストであり、処理速度が速く、処理面積が大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】円筒状SOFCを一端側から見た破断斜視図である。

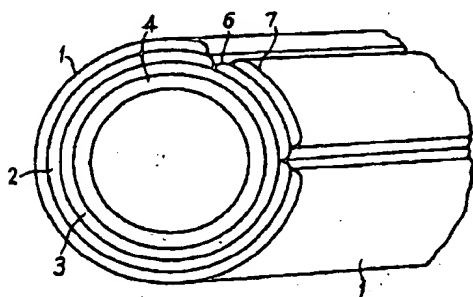
10 【図2】円筒状SOFCを一端側から見た破断斜視図である。

【図3】N₂透過係数の測定装置を示す模式図である。

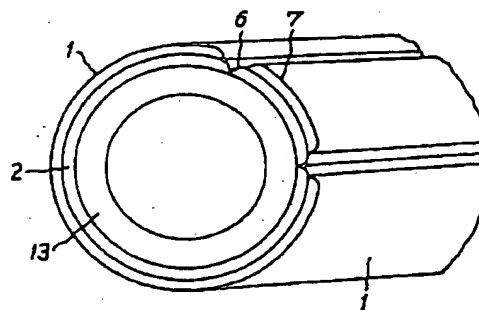
【符号の説明】

- 1 燃料電極膜
- 2 固体電解質
- 3 空気電極膜
- 6 インターコネクター
- 7 接続端子
- 13 空気電極基体

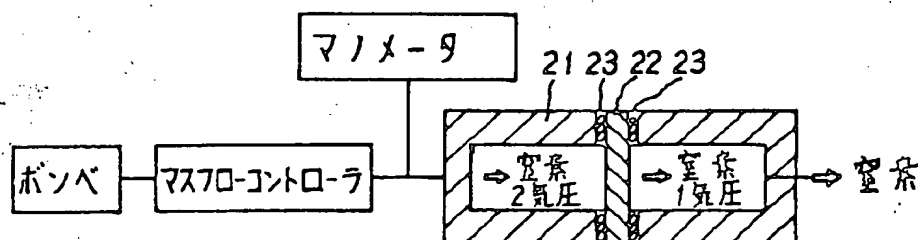
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 吉岡 克己

愛知県名古屋市中瑞穂区竹田町2丁目6番地の2
アーバニア滝子南301号